

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123860

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 C 7/04				
C 0 8 F 2/06	MAX	7442-4 J		
220/14	MMC	7242-4 J		
220/18	MMV	7242-4 J		
220/22	MMT	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-296595	(71)出願人	591131006 株式会社東京計画 東京都豊島区東池袋4丁目3番3号
(22)出願日	平成4年(1992)10月9日	(72)発明者	本田 智士 東京都豊島区東池袋4丁目3番3号 株式 会社東京計画内
		(72)発明者	嘉悦 默 大阪府高槻市八幡町1-24
		(74)代理人	弁理士 菊池 武胤

(54)【発明の名称】 酸素透過性ハードコンタクトレンズ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ポリメチルメタクリレートを主要成分とし、その有用な特徴をそのまま所有していて、且つ酸素透過量が現在のポリメチルメタクリレートを上回る材料から成るハードコンタクトレンズを提供する。

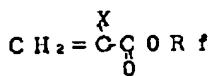
【構成】 メチルメタクリレート35ないし75重量部、構造式1で表されるアクリル(メタクリル)エステル5ないし40重量部、構造式2で表されるフロロアル

キルアクリル(メタクリル)エステル25ないし50重量部、をラジカル共重合するに当たり、メチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を20~120重量部混合し、これをラジカル重合することによって得られるポリメチルメタクリレート共重合体を研削、研磨することによって得られる微多孔性で酸素透過量の大きいハードコンタクトレンズ。



構造式 1

ここでXは、HまたはCH₃基を
nは、1から10までの整数を示す。



構造式 2

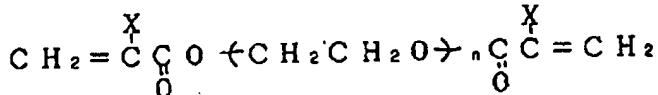
ここでRfは、炭素数1~8のフロロ
アルキル基を示す。
Xは、HまたはCH₃基を示す。

1

2

【特許請求の範囲】

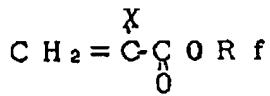
【請求項1】 メチルメタクリレート35ないし75重量部、下記化1(構造式1)で表されるアクリル(メタクリル)エステル5ないし40重量部、下記化2(構造式2)で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステル25ないし50重量部、をラジカル共重合するに当たり、メチルメタクリレートと非相溶な有機溶*



構造式 1

ここでXは、Hまたは CH_3 基を
nは、1から10までの整数を示す。

【化2】



構造式 2

ここでRfは、炭素数1~8のフロロアルキル基を示す。
Xは、Hまたは CH_3 基をしめす。

【請求項2】 上記メチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤が炭素数が10以上の飽和脂肪族炭化水素であることを特徴とする上記請求項に記載のハードコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハードコンタクトレンズに関する。更に詳しく述べると、微多孔性で酸素透過量の大きいポリメチルメタクリレート共重合体を研削、研磨することによって得られるハードコンタクトレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリメチルメタクリレートは、ハードコンタクトレンズの主要な位置を占めている事は、良く知られている。極めて透明であり、安全であり、コンタクトレンズとするための研削や研磨が容易であり、有用なハードコンタクトレンズの一つである。しかしながら、ポリメチルメタクリレートにもハードコンタクトレンズとして欠点も持ち合わせている。一つには、ポリメチルメタクリレート自身の酸素透過量が小さいことが挙げられる。ハードコンタクトレンズに求められる物性には色々あるが、最近注目されているのが素材の酸素透過性である。比較的長期間、コンタクトレンズを装用していて角膜を酸素欠乏から守るために、コンタクトレンズ素材自身が適当な酸素透過量を有していることが好ましい。

【0003】 この様な目的から、最近では、酸素透過量の大きな材料を求めて種々の検討がなされており、特にアクリルシリコンを中心として、酸素透過量の大きな材料が開発され出している。しかしながらこれらのアクリルシリコンを中心とする材料は、ポリメチルメタクリレ

ートに比べ酸素透過量は大きいが、種々の点でポリメチルメタクリレートより劣ることが指摘されている。その多くは、例えば、透明性が欠けていたり、強度がなく使用中に、簡単に破碎したり、ヒビが入ったりひどい場合には、使用中に、濁ってくることなども指摘されている。この様な意味からポリメチルメタクリレートを主要成分とする材料で、酸素透過量が大きく、極めて透明であり、安全である材料は、未だ出現しておらず、現在のポリメチルメタクリレートを少しでも改良できて酸素透過量を向上出来ればすばらしいことと言わねばならない。

【0004】 最近この様な観点から、特開平1-225913号公報においてコンタクトレンズ材料となるモノマーに相溶性の良好な溶媒を混合して重合することによって酸素透過量を向上させようとする提案もなされている。しかしながらこの方法では、相溶性の良好な溶媒を混合することによって酸素透過量は、幾分向上するが、ポリメチルメタクリレート等の元々酸素透過量の小さい材料に大きな酸素透過量の変化を期待することはできない。

【0005】

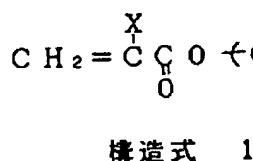
【発明が解決しようとする課題】 上述の様に、ポリメチルメタクリレートを主要成分とする材料で、酸素透過量が大きく、極めて透明であり、安全である材料は、未だ出現していないが、少しでも酸素透過量が大きくなることは、きわめて意味があり、重要なことである。即ち、ポリメチルメタクリレートを主要成分とする材料で、ポリメチルメタクリレートの有用な特徴をそのまま所有していて、且つ酸素透過量が現在ポリメチルメタクリレートを上回る材料を見いだすことが求められているのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明では、メチルメタクリレート及び後述する下記構造式1で表されるアクリル(メタクリル)エステル及び下記構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルをラジカル共重合するに当たり、メチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を混合し、これを含有したままラジカル重合することによって得られるポリメチルメタクリレート共重合体を微多孔性とすることで、酸素透過量の大きいメチルメタクリレート系ハードコンタクトレンズを得る事を可能にした。

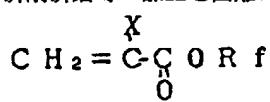
【0007】以下、本発明を、詳述する。本発明では、コンタクトレンズを構成する主要材料は、メチルメタクリレートである。ポリメチルメタクリレートは、極めて光学的な透明性に優れ、安全であり、又、コンタクトレンズとしての加工性特に、研削、研磨性に優れ、長期間の寸法安定性、機械的強度にも秀れた材料である。本発明では、この意味からメチルメタクリレートが本発明のコンタクトレンズ材料の主成分として用いられる。この有用な、ポリメチルメタクリレートに更に、酸素透過量を向上させる方法として、本発明では、メチルメタクリレートのパルク重合を行う際に、重合に関与しないメチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を混合させ、これを含有したままラジカル重合し、重合後にこの有機溶剤を除去することによって微多孔性で酸素透過量の大きいポリメチルメタクリレート共重合体を得ようとするものである。

【0008】ここで本発明に於て、有機溶剤としてメチ*



ここで X は、 H または、 CH_3 基を
n は、 1 から 10 までの整数を示す。

【0010】又、この構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルは二官能性であり架橋効果にも優れ、且つ C_2H_4 基を有するため、比較的親水性に優れコンタクトレンズとして、ポリメチルメタクリレートと比べ生体適合性が良好と考えられ、装用感の優れた材料となる可能性がある。本発明では、上記構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルの C_2H_4 基の数 n の値は、限定される。即ち、n の数が 10 より多いと得られるメチルメタクリレートとの共重合体は、耐熱性が低下し、研削研磨等の加工を困難にするためである。※



構造式 2

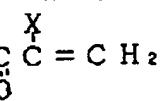
ここで Rf は、炭素数 1 ~ 8 のフロロアルキル基を示す。
X は、 H または、 CH_3 基をしめす。

【0013】上記構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルは、ラジカル重合性の官

* ルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を用いる理由は、相溶性の良好な有機溶剤のみを混合させた場合に比べ酸素透過量の大きいポリメチルメタクリレート共重合体が得られるためである。おそらく、相溶性の良好な有機溶剤を用いた場合に比べ、大きな細孔が生じている為と考えられる。しかしながら、メチルメタクリレートと重合に関与しない二種類の有機溶剤を混合させ、これを含有したままラジカル重合し、重合後にこの有機溶剤を除去した場合、一旦、重合に関与しない有機溶剤を含有することによって多孔性となったポリメチルメタクリレートもこの有機溶剤を除去することによって多孔性が小さくなり、殆ど元のポリメチルメタクリレートに戻ってしまう。この為、本発明では、下記化3(構造式1)で示されるアクリル(メタクリル)エステルを、メチルメタクリレートと共に重合させ、架橋させることにより、この有機溶剤を除去することによって多孔性が小さくなる事を防ぐ事を可能にした。しかしながら、この場合も、本発明のメチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を用いる方法は、相溶性の良好な有機溶剤だけを用いた場合に比べ有機溶剤を除去後の戻りは、小さいことも本発明の特徴である。本発明で用いられる下記構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルは、ラジカル重合性の官能基がメチルメタクリレートと同等で、極めて共重合性に富み、且つ共重合体は、ポリメチルメタクリレートと遜色ない透明な材料を与える。

【0009】

【化3】



※この為本発明では、n の数は、1 から 10 までの範囲が好ましい範囲として用いられる。

【0011】次に本発明では、更に、酸素透過量を向上させるために、下記化4(構造式2)で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルもメチルメタクリレート及び、上記構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルとの共重合成分として用いられる。

【0012】

【化4】

ここで Rf は、炭素数 1 ~ 8 のフロロアルキル基を示す。
X は、 H または、 CH_3 基をしめす。

能基がメチルメタクリレートと同等で、極めて共重合性に富み、且つ共重合体は、ポリメチルメタクリレートと遜色ない透明な材料を与える、更に、酸素透過量を向上させることが出来る。この構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルにおいて、フロロアルキル基R_fは、本発明においては、炭素数1～8のフッソ置換アルキル基が用いられる。8を超えるフッソ置換アルキル基を用いた場合には、フッソ置換度によるがメチルメタクリレートとの相溶性が悪くなる場合があり、即ち、透明性に欠ける場合もある。又、耐熱性も低下し、精度のあるコンタクトレンズに研削、研磨加工出来ない場合もあるためである。

【0014】メチルメタクリレートと上記構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステル、及び、上記構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルの比は本発明では、メチルメタクリレート35ないし75重量部、構造式1で表されるアクリル(メタクリル)エステル5ないし40重量部、構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステル25ないし50重量部、が良好な範囲として使用される。架橋剤としての構造式1で表されるアクリル(メタクリル)エステルが5重量部に満たないと架橋効果がなく有機溶剤を除去する際、多孔性を充分に保持出来ない場合がある。又逆に、40重量部を超えて使用されると、架橋が進みすぎ、樹脂が脆くなるとともに、充分な微細孔を開けることが出来ず、酸素透過量の大きいポリメチルメタクリレート共重合体を得ることが不可能になる。又、構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステルは、25重量部に満たないと望ましい酸素透過量の大きいポリメチルメタクリレート共重合体を得ることが出来ず、50重量部を超えて使用されると、耐熱性が低下すると共に、透明性の良好な材料が得られにくい場合があり、この為本発明では、メチルメタクリレート35ないし75重量部、構造式1で表されるアクリル(メタクリル)エステル5ないし40重量部、構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステル25ないし50重量部、が良好な範囲として使用される。

【0015】前述の様に、本発明では、メチルメタクリレートと構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステル、構造式2で表されるフロロアルキルアクリル(メタクリル)エステル及び重合に関与しないメチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤と相溶性のある有機溶剤との混合溶剤を混合させ、これを含有したままラジカル重合し、重合後にこの有機溶剤を除去してメチルメタクリレート共重合体の酸素透過量を向上させようとするものである。ここで本発明で言う重合に関与しないメチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤、及び、相溶性の良好な有機溶剤とは、次の性質を有するものを一般に言う事が出来る。相溶性の良好な有機溶剤とは

1. メチルメタクリレートと均一に混合する
2. ラジカル重合を阻害しない
3. ラジカル重合後のポリメチルメタクリレート共重合体が透明である

又、非相溶な有機溶剤とは、

1. モノマー段階では、メチルメタクリレートと均一に混合する
2. ラジカル重合を阻害しない
3. ラジカル重合後のポリメチルメタクリレート共重合体が不透明である

ことを言う。

【0016】本発明では、この1～3の条件を満足する二種類の有機溶剤の混合物を用いる必要がある。即ち、相溶性の良好な有機溶剤だけを使用した場合には、酸素透過量の向上が少ない。逆に、非相溶な有機溶剤だけを使用した場合には、ラジカル重合後のポリメチルメタクリレート共重合体が不透明になる。この為、本発明では、ラジカル重合後のポリメチルメタクリレート共重合体が不透明にならない範囲で酸素透過量を大きくさせるために、メチルメタクリレートと非相溶な有機溶剤、及び、相溶性の良好な有機溶剤の適度な混合物を使用するのである。本発明における相溶性の良好な有機溶剤と非相溶な有機溶剤との比は、それぞれ種類によって異なるが一般には、相溶性の良好な有機溶剤と非相溶な有機溶剤との比は50対50～90対10(重量比)の範囲が好ましく使用される。非相溶な有機溶剤が50重量%より少なくなるとラジカル重合後のポリメチルメタクリレート共重合体が不透明になり易い。逆に非相溶な有機溶剤が10%より少ないと酸素透過量の向上が少なくなるためである。本発明で言う相溶性の良好な有機溶剤には、例えば、広い範囲の種々のエステル、アルコール、ケトンなどの中から選ぶことが出来る。一例を挙げるなら酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、ジエチレングリコール、ブタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、フェニルメチルケトン等のケトン類等を挙げることが可能であるが、これらは、一例であり、本発明は、これらののみに限定されない。

【0017】次に、本発明で用いられる非相溶な有機溶剤には、本発明では、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ドコサン、テトラコサン等の長鎖の飽和脂肪族炭化水素化合物やデカノール、ウンデカノール、トリデカノール、ヘキサデカノール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール等の脂肪族高級アルコール等を一例として挙げることができる。特に炭素数が10以上の飽和脂肪族炭化水素化合物は、本発明では好ましく多用される。これらは、常温で固体の物もあるが、相溶性の良好な有機溶剤と混合したときに、液状で有れば特に問題はない。しかしながら、これらは、一例であり、本発明は、これらの

みに限定されない。

【0018】次に、本発明で用いられるこれら有機溶剤の量は、メチルメタクリレート及び構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルの合計量100重量部当り、相溶性の良好な有機溶剤及び、非相溶な有機溶剤の合計の有機溶剤を20~120重量部が使用される。20重量部に満たないと、有機溶剤の種類にもよるが、本発明の目的とするメチルメタクリレート共重合体の酸素透過量を充分に向上させる事が出来ない。又、120重量部を超えると共重合体が脆くなり、使用できなかつたり、研削、研磨等の加工が困難になる場合がある。この為、本発明では、有機溶剤の総量は、メチルメタクリレート及び構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステルの合計量100重量部当り、有機溶剤を20~120重量部が好ましい範囲として使用される。

【0019】本発明では、メチルメタクリレート、構造式1で示されるアクリル(メタクリル)エステル、及び重合に関与しないメチルメタクリレートと相溶性の良好な有機溶剤及び、非相溶な有機溶剤の混合有機溶剤を混合させラジカル重合させる。ラジカル重合開始剤は、特に限定ではなく、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合温度も特に限定ではなく、一般には、40°C程度から120°C程度が段階的に用いられる。この様にして得られた目的とする適当な形状の共重合体は、一般には、真空乾燥器中で、加温下に有機溶剤が除去され*



構造式 3

【0022】このモノマー溶液に1.2重量部のアソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として加え、窒素置換した試験管中で60°Cで、15時間、80°Cで10時間重合を行い無色透明な円柱状成形物を得た。この円柱状成形物を厚さ1mmにスライスし、多量のメタノール中に室温で16時間浸漬させた。その後、スライスした成形物を真空乾燥器中にいれ、50°Cで5時間乾燥させた。この処理を施したスライスした成形物の物性を次に示す。

可視光線透過率 90%

酸素透過率 $2.9 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

の値を示した。尚、酸素透過率の測定は、製科研式酸素透過率計を用いて測定した。又、このスライスした成形物はポリメチルメタクリレートと全く同じ方法でコンタクトレンズに容易に研削、研磨することが出来た。

【0023】比較例(1)

実施例(1)でドデカン1.5重量部を用いないで酢酸エチル4.5重量部を用い、後は、すべて実施例(1)と同じ組成で、同じ製造方法で重合を行い無色透明な円柱状

*る。別のある方法として例えばメチルアルコールやエチルアルコール等の低沸点の有機溶剤中に該共重合体成形体を浸漬し、一旦共重合体中の有機溶剤をこれら低沸点の有機溶剤と置換してから、これらメチルアルコールやエチルアルコール等の低沸点の有機溶剤を除去することも有用な方法である。この様な方法で含有する有機溶剤を除去されたメチルメタクリレート架橋共重合体は、この時点で目的とする多孔質になっている。次に、このメチルメタクリレート架橋共重合体成形物は、目的とするコンタクトレンズに研削、研磨される。この過程方法は、通常のポリメチルメタクリレートをハードコンタクトレンズにする方法と何等変わらない。以下、本発明を実施例で説明を加える。

【0020】

【実施例】

実施例(1)

メチルメタクリレート50重量部、下記化5(構造式3)で示されるジエチレングリコールジメタクリレート20重量部、2、2、3、3、一テトラフロロプロピルメタクリレート30重量部、及び、酢酸エチル30重量部及びドデカン1.5重量部を混合し、均一なモノマー溶液とした。

【0021】

【化5】

30 成形物を得た。この円柱状成形物を厚さ1mmにスライスし、多量のメタノール中に室温で16時間浸漬させた。その後、スライスした成形物を真空乾燥器中にいれ、50°Cで5時間乾燥させた。この処理を施したスライスした成形物の物性を次に示す。

可視光線透過率 90%

酸素透過率 $1.2 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

の値を示した。本実施例(1)の材料は、比較例(1)の材料に比べ酸素透過性が大きく向上していることが確認できた。

【0024】比較例(2)

メチルメタクリレート52重量部、下記化6(構造式4)で示されるペンタエチレングリコールジアクリレート13重量部、2、2、3、4、4、4-ヘキサフロロブチルメタクリレート35重量部、メチルブチルケトン35重量部及びステアリルアルコール30重量部を混合し、均一なモノマー溶液とした。

【0025】

【化6】

9

10



構造式 4

【0026】このモノマー溶液に1. 2重量部のアゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として加え、窒素置換した試験管中で60℃で、15時間、80℃で10時間重合を行い無色透明な円柱状成形物を得た。この円柱状成形物を厚さ1mmにスライスし、多量のメタノール中に室温で16時間浸漬させた。その後、スライスした成形物を真空乾燥器中にいれ、50℃で5時間乾燥させた。この処理を施したスライスした成形物の物性を次に示す。

可視光線透過率 89%
酸素透過率 $3.4 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

又、このスライスした成形物はポリメチルメタクリレートと全く同じ方法でコンタクトレンズに容易に研削、研磨することが出来た。

【0027】比較例(2)
実施例(2)でステアリルアルコール30重量部を用いないでメチルブチルケトン60重量部を用い、後は、すべて実施例(2)と同じ組成で、同じ製造方法で重合を

行い無色透明な円柱状成形物を得た。この円柱状成形物を厚さ1mmにスライスし、多量のメタノール中に室温で16時間浸漬させた。その後、スライスした成形物を真空乾燥器中にいれ、50℃で5時間乾燥させた。この処理を施したスライスした成形物の物性を次に示す。

可視光線透過率 90%
酸素透過率 $1.6 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

の値を示した。本実施例(2)の材料は、比較例(2)の材料に比べ酸素透過性が大きく向上していることが確認できた。

【0028】

【発明の効果】この様に、本発明の製造方法は、ポリメチルメタクリレートを主要成分とする材料で、ポリメチルメタクリレートの有用な特徴をそのまま所有していて、且つ酸素透過量が現在のポリメチルメタクリレートを上回るハードコンタクトレンズが得られることを可能にした。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

C 08 F 299/02

識別記号

M R S

庁内整理番号

7442-4 J

F I

技術表示箇所